

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-322452

(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl. C22B 7/00
C22B 23/02
H01M 10/54

(21)Application number : 05-132420

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1993

(72)Inventor : ABE ISAO
TOMIOKA DAIZO
OKAJIMA YASUHIRO

(54) METHOD FOR CLASSIFYING AND RECOVERING VALUABLE METAL FROM USED SECONDARY LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the method for inexpensively classifying and recovering valuable metals from used secondary batteries.

CONSTITUTION: The used secondary batteries are crushed and the crushed matter obtd. in such a manner is separated to magnetic materials and nonmagnetic materials by primary magnetic sepn. The nonmagnetic materials are roasted at 500 to 1000°C in a nonoxidizing atmosphere or in a reducing atmosphere, by which the nonmagnetic materials are reduced. The roasted matter obtd. in such a manner is separated to magnetic materials and nonmagnetic materials by secondary magnetic sepn. As a result, the valuable metals, such as nickel and cobalt, are easily classified and recovered from the used secondary batteries. The classified and recovered magnetic materials are extremely good nickel and cobalt raw materials.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3434318

[Date of registration] 30.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It sets at an approach to collect valuable metals, such as nickel and cobalt, from a used lithium secondary battery. (1) The process which crushes a lithium secondary battery and classifies the obtained grinding object to the magnetic substance and non-magnetic material by the first magnetic separation, (2) The process which roasts the obtained non-magnetic material over 500-1000 degrees C among a non-oxidizing atmosphere or reducing atmosphere, and returns non-magnetic material, (3) -- the process which classifies the obtained baking object to the magnetic substance and non-magnetic material by the second magnetic separation -- since -- the judgment time collection method of the valuable metal from the used lithium secondary battery characterized by becoming.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the judgment time collection method of the valuable metal from a used lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] There is a lithium secondary battery as one of the rechargeable batteries which service voltage is high, and have dependability over a long period of time, and do not have the danger of the public nuisance after abandonment. Generally, this lithium secondary battery applies to aluminum foil the multiple oxide shown by $\text{LiCo}(1-X)\text{MnXO}_2$ or LiXMO_2 (M is Co or nickel), is used as a positive electrode, mainly applies a carbonaceous ingredient to copper foil, uses it as a negative electrode, prepares microporous polypropylene in between a positive electrode and negative electrodes and the outside of a positive electrode, or the outside of a negative electrode, and is putting it into the iron sheathing can by making these into a roll. Moreover, the metal nickel foil is used as a lead.

[0003] Thus, not only rare metals [lithium secondary battery], such as nickel and cobalt, but iron and copper are used so much. However, the actual condition is discarded, without collecting these valuable metals by type. The reason is that a means to collect these valuable metals by type from such [still] a lithium secondary battery is not developed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned situation, and aims at offer of the approach of collecting the above-mentioned valuable metal especially nickel, and cobalt by type more cheaply than a used lithium secondary battery.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The approach of this invention which solves the above-mentioned technical problem classifies the grinding object which crushed the used lithium secondary battery and was obtained to the magnetic substance and non-magnetic material by the first magnetic separation, roasts non-magnetic material over 500-1000 degrees C among a non-oxidizing atmosphere or reducing atmosphere, returns non-magnetic material and carries out judgment collection of the valuable metals, such as nickel and cobalt, by type from a lithium secondary battery by classifying the obtained baking object to the magnetic substance and non-magnetic material by the second magnetic separation.

[0006]

[Function] This invention tends to classify the metal nickel which is the iron and lead material which are a can ingredient from nonmagnetic objects, such as other multiple oxides, copper, and a lithium, by the first magnetic separation, tends to carry out reducing roasting of the nonmagnetic object, tends to transform the nickel and cobalt in a multiple oxide to the metal which is a ferromagnetic, and tends to collect by type the metal nickel and metal cobalt which were generated by the second magnetic separation from a nonmagnetic object.

[0007] Iron and metal nickel are beforehand classified for reducing the load in a roast process with a nonmagnetic object by the first magnetic separation. For this reason, even if it does not limit especially the crushing approach of the lithium secondary battery needed, either and uses metal shredder, the cutter by the help may be used. The need that contents and a can can be classified and pulverize that what is necessary is just extent does not have the magnitude which should be crushed, either.

[0008] The magnetic separator used for the magnetic separation of iron and nickel is good at a commercial low magnetism magnetic separator, and may use the usual magnet depending on the case. It is because the magnetic substance which exists in this phase is iron and metal nickel currently used for the lead.

[0009] In the non-magnetic material obtained by the first magnetic separation, a lot of carbonaceous ingredients used as the separator which is the organic substance, or a negative electrode exist. For this reason, if it roasts in a non-oxidizing atmosphere, it will be returned and metal nickel metallurgy group cobalt will generate the multiple oxide used for the positive electrode. Since the lithium secondary battery using non-carbonaceous ingredients, such as a lithium, as a negative-electrode ingredient is processed, if it is, it will be needless to say that it must roast in a non-oxidizing atmosphere with reduction material, such as a carbonaceous ingredient, or must roast in reducing atmosphere.

[0010] If roast temperature is low, reduction of nickel or cobalt will not progress, but if too high, copper foil will dissolve, and judgment with a magnetic matter called metal nickel metallurgy group cobalt and nonmagnetic objects, such as copper and lithium salt, becomes difficult. For this reason, roast temperature is made into 500-1000 degrees C. A lithium becomes the mixture of a lithium carbonate, lithium oxide, and an ulmin acid lithium by this roast. And nickel and cobalt turn into metal nickel metallurgy group cobalt which is a ferromagnetic, and copper foil and the carbon for an excess are in the condition as it is. And except that copper has become foil-like, all of each configuration are powdered. Therefore, if the obtained baking object is further covered over magnetic separation, nickel and cobalt can be collected by type as a magnetic matter. As a magnetic separator to be used, a dry-type magnetic separator is sufficient and a wet magnetic separator is sufficient.

[0011] In addition, although what is necessary is just to make the magnetism of a magnetic separator high in order to make recovery of nickel and cobalt high, the judgment nature with non-magnetic material gets worse in this case. However, since the dissolution removal of the non-[soluble] purity in a magnetic separation-ed object can be carried out, and a nickel particle and a cobalt particle will be washed and a surface of metal will be exposed if wet magnetic separation is performed, the recovery and judgment nature of nickel and cobalt can be made high.

[0012] It does not result in the condition that mixing of lithium compounds, such as an ulmin acid lithium, is not avoided by the second magnetic separation object obtained by the approach of this invention, but it can use for it as metal nickel metallurgy group cobalt as it is. However, this magnetic separation object can be considered as a good nickel refinement raw material, in order to dissolve easily from an acid. Moreover, also according to a screen, judgment with a copper foil and other lithium salts is good, and the acid dissolution may be carried out and it may classify a nonmagnetic object.

[0013]

[Example] Next, metal shredder ground one used lithium secondary battery of a cylindrical shape with a diameter [of 20mm], and a die length of 50mm which describes the example of this invention (example 1), the alnico magnet of marketing of residual magnetic flux density 0.8 Wb/m² was inserted into the grinding object, and the ferromagnetic object A was classified. The obtained nonmagnetic object was roasted over 700 degrees C among the nitrogen air current for 1 hour using the tube furnace. The ferromagnetic object B which generated the obtained baking object after roast using said alnico magnet was classified. The ferromagnetic object (A+B) and nonmagnetic object which were obtained were dissolved in the aqua regia, respectively, the nickel and cobalt in the obtained solution were analyzed, and it asked for the partition ratio to a ferromagnetic object and a nonmagnetic object. Consequently, it turned out that 93% with a nickel total amount [in a lithium secondary battery] of 0.015g distributes into a ferromagnetic object, and 98.7% with a cobalt total amount of 5.42g is distributed to the ferromagnetic object.

[0014] (Example 2) The partition ratio of nickel and cobalt was investigated like the example 1 except having made roast temperature into 800 degrees C. Consequently, it turned out that 90% with a nickel total amount [in a lithium secondary battery] of 0.015g distributes into a ferromagnetic object, and 94% with a cobalt total amount of 5.42g is distributed to the ferromagnetic object.

[0015] (Example 3) The baking object was fed into 150ml water, and the partition ratio of nickel and cobalt was investigated like the example 1 except having stirred, having carried out solid liquid separation subsequently, and having carried out magnetic separation of the solid. Consequently, it turned out that 94% with a nickel total amount [in a lithium secondary battery] of 0.015g distributes into a ferromagnetic object, and 99.3% with a cobalt total amount of 5.42g is distributed to the ferromagnetic object. Each particle front face is considered because the rate which a nickel metal and a cobalt metal expose became high on a wash and a front face by stirring this underwater. This result corresponds, when wet magnetic separation is performed.

[0016]

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention, valuable metals, such as nickel and cobalt, can be collected by type easily and the nickel and cobalt which were collected by type serve as

superior nickel and a cobalt raw material from a used lithium secondary battery.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322452

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 B 7/00	C			
23/02				
H 0 1 M 10/54				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平5-132420	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成5年(1993)5月12日	(72) 発明者	阿部 功 愛媛県 新居浜市 王子町 3-148
		(72) 発明者	富岡 大造 愛媛県 新居浜市 王子町 1-7
		(72) 発明者	岡島 靖弘 愛媛県 新居浜市 星越町 14-4

(54) 【発明の名称】 使用済みリチウム二次電池からの有価金属の分別回収方法

(57) 【要約】

【目的】 使用済みリチウム二次電池より安価に有価金属を分別回収しうる方法の提供を目的とする。

【構成】 使用済みリチウム二次電池を破碎し、得た粉碎物を第1次磁選により磁性体と非磁性体とに分離し、非磁性体を非酸化性雰囲気中、あるいは還元雰囲気中500～1000℃で焙焼して非磁性体を還元し、得た焼成物を第2次磁選により磁性体と非磁性体とに分離する。

【効果】 使用済みリチウム二次電池よりニッケルコバルトなどの有価金属を簡単に分別回収でき、分別回収した磁性物は優良なニッケル、コバルト原料となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 使用済みリチウム二次電池よりニッケル、コバルトなどの有価金属を回収するに方法において、(1)リチウム二次電池を破碎し、得た粉碎物を第1次磁選により磁性体と非磁性体とに分別する工程、(2)得られた非磁性体を非酸化性雰囲気中、あるいは還元雰囲気中500～1000℃で焙焼して非磁性体を還元する工程、(3)得た焼成物を第2次磁選により磁性体と非磁性体とに分別する工程、からなることを特徴とする使用済みリチウム二次電池からの有価金属の分別回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は使用済みリチウム二次電池よりの有価金属の分別回収方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 使用電圧が高く、長期信頼性を有し、且つ廃棄後の公害の危険性のない二次電池の一つとしてリチウム二次電池がある。このリチウム二次電池は一般に、 $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ や Li_xMO_2 (MはCoまたはNi) で示される複合酸化物をアルミ箔に塗布して正極とし、主として炭素質材料を銅箔に塗布して負極とし、正極と負極との間、及び正極の外側または負極の外側に微孔性ポリプロピレンを設け、これらを巻物として鉄製の外装缶に包み込んでいる。また、リードとしては金属ニッケル箔を用いている。

【0003】 このように、リチウム二次電池はニッケル、コバルトといった希少金属ばかりでなく、鉄や銅も多量に使用されている。しかしながら、これらの有価金属は分別回収されることなく廃棄されているのが実状である。その理由は、未だこのようリチウム二次電池よりこれらの有価金属を分別回収する手段が開発されていないことである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記状況に鑑みなされたものであり、使用済みリチウム二次電池より安価に上記有価金属、特にニッケル及びコバルトを分別回収し得る方法の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の方法は、使用済みリチウム二次電池を破碎し、得た粉碎物を第1次磁選により磁性体と非磁性体とに分別し、非磁性体を非酸化性雰囲気中、あるいは還元雰囲気中500～1000℃で焙焼して非磁性体を還元し、得た焼成物を第2次磁選により磁性体と非磁性体とに分別することによりリチウム二次電池よりニッケルやコバルトといった有価金属を分別回収するものである。

【0006】

【作用】 本発明は、第1次の磁選により缶体材料である鉄とリード材料である金属ニッケルとを他の複合酸化物、銅、リチウムなどの非磁性物とから分別し、非磁性

物を還元焙焼して、複合酸化物中のニッケル及びコバルトを強磁性体である金属に変換させ、第2次の磁選で生成した金属ニッケル及び金属コバルトを非磁性物より分別回収しようとするものである。

【0007】 第1次の磁選で予め鉄と金属ニッケルとを非磁性物と分別しておくのは、焙焼工程での負荷を低減するためである。このために必要とされるリチウム二次電池の破碎方法は特に限定するものでもなく、金属シュレッダーを用いても、人手によるカッターを用いてもよい。破碎すべき大きさも、内容物と缶体とが分別できる程度であればよく微粉碎する必要はまったくない。

【0008】 鉄とニッケルとの磁選に用いる磁選機は市販の低磁力磁選機で良く、場合によっては通常の磁石を用いても良い。この段階で存在する磁性体は鉄とリードに使用されている金属ニッケルだからである。

【0009】 第1次の磁選で得られた非磁性体中には有機物であるセパレーターや負極として用いた多量の炭素質材料が存在する。このため、非酸化性雰囲気中で焙焼すれば、正極に用いた複合酸化物は還元され、金属ニッケルや金属コバルトが生成する。仮に、負極材料としてリチウム等の非炭素質材料を用いたリチウム二次電池を処理するのであれば、炭素質材料等の還元材とともに非酸化性雰囲気中で焙焼するか、還元雰囲気中で焙焼しなければならないのは言うまでもないことである。

【0010】 焙焼温度は、低いとニッケルやコバルトの還元が進まず、高すぎると銅箔が溶解し、金属ニッケルや金属コバルトといった磁性物と銅やリチウム塩などといった非磁性物との分別が困難になる。このため、焙焼温度は500～1000℃とする。この焙焼によりリチウムは炭酸リチウム、酸化リチウムそしてアルミン酸リチウムの混合物になる。そして、ニッケルやコバルトは強磁性体である金属ニッケルや金属コバルトとになり、銅箔と過剰分のカーボンはそのままの状態となっている。そして、それぞれの形状は、銅が箔状になっている以外何れも粉末状である。よって、得られた焼成物を更に磁選にかければ、ニッケル及びコバルトを磁性物として分別回収することができる。用いる磁選機としては、乾式の磁選機でも良く湿式の磁選機でも良い。

【0011】 なお、ニッケル及びコバルトの回収率を高くするためには磁選機の磁力を高くすればよいが、この場合には非磁性体との分別性は悪化する。しかし、湿式磁選を行うと被磁選物中の溶解性不純物が溶解除去でき、かつニッケル粒子やコバルト粒子が洗われて金属表面が露出するため、ニッケル及びコバルトの回収率と分別性を高くすることができる。

【0012】 本発明の方法で得られた第2次の磁選物にはアルミン酸リチウム等のリチウム化合物の混入が避けられず、そのまま金属ニッケルや金属コバルトとして利用できる状態にはいたらない。しかし、この磁選物は酸で容易に溶解するために、良好なニッケル製錬原料とす

る事が可能である。また、銅泊と他のリチウム塩との分別は非磁性物を篩別によってもよく、酸溶解して分別しても良い。

【0013】

【実施例】次に本発明の実施例について述べる

（実施例1）直径20mm、長さ50mmの円筒形の使用済みリチウム二次電池1個を金属シュレッダーで粉砕し、残留磁束密度0.8Wb/m²の市販のアルニコ磁石を粉砕物中に挿入し強磁性物Aを分別した。得られた非磁性物を管状炉を用いて、窒素気流中、700℃で1時間焙焼した。焙焼後、得られた焼成物を前記アルニコ磁石を用い生成した強磁性物Bを分別した。得られた強磁性物（A+B）と非磁性物とをそれぞれ王水に溶解し、得られた溶液中のニッケルとコバルトとを分析し、強磁性物と非磁性物への分配率を求めた。その結果、リチウム二次電池中のニッケル総量0.015gの93%が強磁性物中に分配し、コバルト総量5.42gの98.7%が強磁性物に分配されていることがわかった。

【0014】（実施例2）焙焼温度を800℃とした以外は実施例1と同様にしてニッケルとコバルトの分配率を 20

調べた。その結果、リチウム二次電池中のニッケル総量0.015gの90%が強磁性物中に分配し、コバルト総量5.42gの94%が強磁性物に分配されていることがわかった。

【0015】（実施例3）焼成物を150mlの水に投入し、攪拌し次いで固液分離し、固形物を磁選した以外は実施例1と同様にしてニッケルとコバルトの分配率を調べた。その結果、リチウム二次電池中のニッケル総量0.015gの94%が強磁性物中に分配し、コバルト総量5.42gの99.3%が強磁性物に分配されていることがわかった。これは、水中で攪拌することにより、各粒子表面が洗われ、表面にニッケル金属やコバルト金属が露出する割合が高くなったためと思われる。この結果は湿式磁選を行った場合に対応する。

【0016】

【発明の効果】本発明の方法によれば、使用済みリチウム二次電池よりニッケル、コバルトなどの有価金属を簡単に分別回収でき、分別回収したニッケルとコバルトとは優良なニッケル、コバルト原料となる。